

На правах рукописи



Каплёв Евгений Вячеславович

**ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ
БИОПОВРЕЖДЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Красноярск – 2026

Работа выполнена на кафедре «Машин и аппаратов промышленных технологий» в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», г. Красноярск

Научный руководитель: Кандидат технических наук, доцент,
Юртаева Лариса Владимировна

Официальные оппоненты:

Сиваков Валерий Павлович доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры технологии и оборудования лесопромышленного производства.

Грачев Андрей Николаевич доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры химической технологии переработки возобновляемых ресурсов.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь

Защита состоится «05» июня 2026 года в 10⁰⁰ ч на заседании диссертационного совета 24.2.403.03 в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, аудитория Ц-110 (зал заседания).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, ученому секретарю диссертационного совета. E-mail: us_kai@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Сибирского государственного университета науки и технологии имени академика М. Ф. Решетнева», на сайте: <https://www.sibsau.ru/disfiles/61270/>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета  Криворотова Анна Ивановна

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Перспективным направлением развития российской целлюлозно-бумажной промышленности является глубокая переработка древесного сырья с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). МКЦ – природный полимер, получаемый из древесины и других целлюлозосодержащих материалов, который имеет высокую степень чистоты и мелкодисперсности, что делает ее идеальным материалом для применения в фармацевтической, пищевой, химической, косметической и других отраслях промышленности.

Крупнейшими производителями МКЦ являются DowDuPont (США), AsahiKaseiChemicals Corporation (Япония), Rayonier Advanced Materials (Финляндия), Roquette (Франция), DFE Pharma GmbH & Co.KG (Германия), JRS Pharma GmbH & Co.KG (Германия), Avantor Performance Materials Inc. (США), Gujarat Microwax Limited (Индия), Sigachi Industrial Pvt. Ltd. (Индия) и Huzhou City LinghuXinwang Chemical Co., Ltd. (Китай). Исходя из Отчета маркетингового исследования, потребление МКЦ с 2010 по 2022 гг. выросло приблизительно в четыре раза и было оценено в размере около 80,1 млрд. руб., а, по прогнозам, к 2030 году достигнет 119,4 млрд. руб. В Российской Федерации МКЦ практически не производится, весь объем импортируется, что подчеркивает необходимость организации отечественного производства.

Существующие мировые практики производства МКЦ основаны преимущественно на использовании деловой древесины и хлопковой целлюлозы. Первый вид сырья характеризуется ростом стоимости, дефицитом качественных ресурсов и ужесточением экологических требований к лесопользованию, а ресурсная база второго в России практически отсутствует.

В условиях растущего спроса на МКЦ в промышленном производстве новых материалов и необходимости снижения энергоёмкости их выпуска актуальной задачей становится разработка альтернативных, ресурсосберегающих способов получения продукта. Перспективным направлением является использование биоповрежденной древесины. Данный подход соответствует мировым принципам устойчивого развития и ресурсосбережения, поскольку способствует рациональному использованию лесных ресурсов, снижению объемов неиспользуемой древесины и создает основу для разработки инновационных материалов с заданными свойствами.

Однако реализация этого способа на практике сопряжена с технологическими трудностями, связанными с неоднородностью компонентного состава биоповрежденного сырья. Включение в технологическую схему этапа предгидролизного размола волокнистой массы помогает преодолеть эти сложности, способствуя интенсификации тепломассообменных процессов и эффективному проникновению реагентов в ходе последующего кислотного гидролиза.

Поэтому разработка эффективных и экономически оправданных методов получения МКЦ из биоповрежденной древесины позволяет не только создать

новые направления для устойчивого развития в сфере глубокой переработки биоповрежденной древесины, но и снизить экологическую нагрузку на лесные экосистемы, уменьшив пожарную опасность и очаги распространения вредителей.

Степень разработанности темы. Производство МКЦ, являющееся важным направлением экономики, представляет собой многостадийную технологию, где каждый этап определяет ключевые свойства конечного продукта.

Вопросами получения МКЦ занимались в своих работах Ю.Д. Алашкевич, Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова, Т. П. Щербакова, С. А. Аутлов, В. Н. Сунайт, С. Д. Пименов, А. М. Кряжев, Ю. В. Мартакова, Ф. Х. Хакимова и другие. Основное внимание авторы уделяли расширению ресурсной базы и внедрению эффективных технологий синтеза МКЦ. При этом влияние степени помола волокнистой массы, полученной из биоповрежденной древесины, на качественные характеристики МКЦ остаётся малоизученным и требует дальнейших научных исследований.

Цель исследования. Получение МКЦ из биоповрежденной древесины с предварительным размолотом растительных волокнистых полуфабрикатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Использовать в качестве сырья биоповрежденную древесину хвойных и лиственных пород для получения МКЦ.

2. Разработать технологические параметры варки целлюлозы из биоповрежденной древесины.

3. Внедрить в технологию получения МКЦ предгидролизный размол волокнистых полуфабрикатов на безножевой установке типа «струя-преграда».

4. Изучить влияние технологических режимов получения МКЦ на ее структурно-морфологические свойства.

5. Исследовать включение МКЦ при получении композиционных материалов в различных отраслях промышленности.

6. Провести оценку экономической эффективности производства МКЦ из биоповрежденной древесины.

Объект исследований. Получение МКЦ и её практическое применение в промышленности.

Предмет исследований. Способ получения МКЦ из биоповрежденной древесины с предгидролизным размолотом волокнистой массы.

Научная новизна работы

Впервые для получения МКЦ в качестве сырья предложено использовать биоповрежденную древесину.

Разработан новый способ получения МКЦ с использованием предгидролизного размола на безножевой установке типа «струя-преграда» при обработке полуфабрикатов из биоповрежденной пихтовой, лиственничной и осиновой древесины (патент RU 2797202 С1).

Получены регрессионные уравнения, описывающие влияние технологических параметров процесса гидролиза на степень полимеризации и

степень кристалличности МКЦ из биоповрежденной древесины хвойных (пихта, лиственница) и лиственных (осина) пород. Это позволило определить условия проведения процесса гидролиза и повысить структурно-морфологические свойства получаемой МКЦ.

Впервые получены композиционные материалы с добавлением МКЦ из биоповрежденной древесины с различной степенью помола волокнистой массы. Установлено, что введение 30 мас.ч. МКЦ из биоповрежденной лиственницы в вулканизируемые резиновые смеси повышает их физико-механические характеристики в среднем в 2 раза.

Теоретическая и практическая значимость

Получены уравнения регрессии, которые позволяют оценить влияние степени помола волокнистой массы, концентрации соляной кислоты, температуры и продолжительности гидролиза на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ.

Установлены оптимальные технологические режимы процесса гидролиза при получении МКЦ с использованием предгидролизного размола волокнистой массы.

Разработаны и защищены патентами способы использования МКЦ в целлюлозно-бумажном производстве (патенты RU 2813723 C1, RU 2797202 C1) и при получении вулканизируемой резиновой смеси (патент RU 2828592 C1).

Разработана технология получения МКЦ из биоповрежденной древесины – сырья, не имеющего эффективных способов утилизации. Её применение позволяет снизить себестоимость продукта и вовлечь в хозяйственный оборот низколиквидные лесные ресурсы.

Материалы диссертационного исследования используются при подготовке специалистов по направлению 15.03.02 – Технологические машины и оборудование.

Методология и методы исследования. Анализ химического состава и морфологических свойств волокнистых полуфабрикатов, структурно-морфологических свойств МКЦ и физико-механических характеристик вулканизируемых резиновых смесей проводили в соответствии с принятыми стандартами и методами: определение массовой доли лигнина в целлюлозе по ГОСТ 11960-79; массовой доли альфа-целлюлозы по ГОСТ 6840-78; влажности в соответствии с ГОСТ 16932–93; измерение степени помола в градусах по шкале Шоппер-Риглера (°ШР) в соответствии с ISO 5267-1 (1999); средневзвешенную длину волокна определяли на приборе для измерения показателя средней длины волокон бумажной массы СДВ-Т (Россия); определение внешней удельной поверхности целлюлозы по методу Е. Я. Винецкой с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-2УХЛ4.2; измерение фракционного состава по ГОСТ 13425-93; получение отливок в соответствии с ISO 5269-1 (2005); определение физико-механических характеристик готовых отливок, среди которых разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию в соответствии со стандартами ISO 5270 (2012), ISO 1924-2 (2008), ISO 1974 (2012); степень полимеризации МКЦ по ГОСТ 9105-74; степень

кристалличности МКЦ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3; размеры образцов МКЦ на сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi SU3500; определение упругопрочностных свойств вулканизированной резиновой смеси при растяжении по ГОСТ 270-75; определение динамического модуля и модуля внутреннего трения при ударном растяжении вулканизированной резиновой смеси в соответствии с ГОСТ 23326-78; определение сорбционных характеристик резиновых смесей по ГОСТ Р ISO 1817 – 2009. Планирование и обработка экспериментальных данных проводились с использованием программы STATGRAPHICS® Centurion.

Положения, выносимые на защиту:

- способ получения МКЦ из целлюлозы биоповреждённых хвойных и лиственных пород древесины с применением предгидролизного размола волокнистой массы;
- оптимальные технологические параметры проведения процесса гидролиза при получении МКЦ из биоповрежденной древесины;
- результаты исследований структурно-морфологических свойств МКЦ, полученной при разной степени помола волокнистой массы;
- результаты исследований, отражающие влияние добавки МКЦ из биоповрежденной древесины на физико-механические характеристики композиционных материалов.

Достоверность результатов диссертационной работы основана на многократном повторении опытов и статистической обработке данных, применении методов исследований с использованием современного лабораторного и полупромышленного оборудования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и обсуждениями представленных результатов на международных и российских конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на всероссийских и международных конференциях: «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (Санкт-Петербург, 2020), «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2021-2024), «Решетневские чтения» (Красноярск, 2021-2023), «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (Красноярск, 2021- 2024), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023), «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов» (Архангельск, 2021, 2023), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Санкт-Петербург, 2021), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2022), «IOP Conference Series: Earth and Environmental Science» (2023), «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021), «Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации» (Красноярск, 2024).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 35 печатных работ, из них 4 – в изданиях Перечня ВАК, 4 – в базах данных Scopus и Web of

Science, четыре патента Российской Федерации на изобретение № 2797202 C1, № 2813723 C1, № 2828592 C1, № 2803626 C1.

Личный вклад автора. Сбор и анализ литературных данных, участие в постановке и решении задач, проведение исследований, анализ полученных результатов, формулирование выводов по проделанной работе, подготовка и написание публикаций по теме исследования.

Соответствие паспорту специальности. Представленная работа соответствует паспорту специальности 4.3.4 – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины» (п. 4 – Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Аналитический обзор. Проведен анализ литературных источников о состоянии биоповрежденных лесных массивов Сибири как потенциального сырьевого ресурса. Рассмотрены способы варки биоповрежденной древесины и отбелки целлюлозы. Изучены свойства порошковых целлюлозных материалов, в частности МКЦ. Выявлено, что выбор способов получения МКЦ существенно зависит от вида исходного сырья, а многие из них не являются в достаточной степени эффективными и экономически целесообразными и характеризуются недостатками: необходимостью дополнительной очистки или технологической предобработки исходной целлюлозы; большой продолжительностью и многостадийностью процесса; значительным количеством растворов реагентов.

Выявлено, что ранее не проводились исследования по получению МКЦ из биоповрежденной древесины. Введение стадии предгидролизного размола в процесс получения МКЦ позволит сократить расходы на химическую обработку волокнистой массы (концентрацию кислоты, время обработки и температуру проведения гидролиза) за счет разрушения внешней поверхности оболочки волокон и увеличения их активной поверхности.

Глава 2. Методы исследования. В качестве сырья использовались целлюлозы, полученные из древесины хвойных пород – пихты сибирской (*Abies sibirica*); лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), поврежденные уссурийским полиграфом; лиственной породы – осины (*Populus tremula*), поврежденной осиновым трутовиком (*Phellinus tremulae*). Отбор сырья проводился в апреле 2020 г. и 2022 г. на территории Енисейского района Красноярского края.

Приведена методология исследования процессов получения МКЦ, а также представлены характеристики использованных в работе материалов, оборудования, методик исследования и программного обеспечения. Для гидролиза волокнистой массы использовали соляную кислоту концентрацией 54,69 – 91,15 кг/м³ (в пересчете на 100 %-ю HCl).

На основании литературного анализа и теоретических расчетов, были выявлены основные технологические параметры процесса гидролиза, оказывающие наибольшее влияние на степень полимеризации и степень кристалличности МКЦ. В ходе эксперимента оценивалось влияние технологических параметров процесса гидролиза: концентрации кислоты (X_1), температуры процесса (X_2), продолжительности гидролиза (X_3) и степени помола волокнистой массы (X_4) на степень полимеризации (Y_1) и степень кристалличности (Y_2).

Планирование и обработка экспериментальных данных проводились с использованием программы STATGRAPHICS® Centurion. Спланирован и реализован многофакторный эксперимент по B -плану второго порядка.

В таблице 1, согласно плану эксперимента, показаны интервалы и уровни варьирования входных (управляемых) факторов.

Таблица 1 – Уровни и интервалы варьирования исследуемых факторов

Фактор	Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
		-1	0	+1
Концентрация кислоты, кг/м ³	18,23	54,69	72,92	91,15
Температура, °С	10	80	90	100
Продолжительность гидролиза, мин	30	60	90	120
Степень помола, °ШР	35	15	50	85

Значимость коэффициентов регрессии проведена по методике с помощью t -критерия Стьюдента.

Для установления оптимальных режимов гидролиза волокнистых полуфабрикатов был использован метод обобщенного параметра оптимизации выходных параметров в заданном факторном пространстве $54,69 \leq X_1 \leq 91,15$ кг/м³, $80 \leq X_2 \leq 100$ °С, $60 \leq X_3 \leq 120$ мин, $15 \leq X_4 \leq 85$ °ШР.

Максимальные значения обобщенного параметра оптимизации соответствуют следующим технологическим режимам процесса гидролиза: концентрация соляной кислоты – 54,69 кг/м³; температура – 80 °С; продолжительность гидролиза – 60 мин; степень помола – 50 °ШР.

Глава 3. Результаты эксперимента. В результате экспериментально определены количественные значения физико-химических свойств целлюлозы из биоповрежденной древесины с различной степенью повреждения и структурно-морфологические свойства волокнистой массы; разработаны технологические параметры варки, обеспечивающие получение из биоповрежденной древесины целлюлозы с качественными показателями, приближенными к целлюлозе из делового сырья; проведен сравнительный анализ структурно-морфологических свойств полученной из биоповрежденной древесины с образцом коммерческой МКЦ из деловой древесины.

3.1 Физико-химические свойства целлюлозы из биоповрежденной древесины. Целлюлозу из биоповрежденной древесины выделяли варочным

раствором, основными компонентами которого являлись гидроксид и сульфид натрия (NaOH и Na₂S). Процесс варки проходил в лабораторном автоклаве при максимальной температуре 165 °С в течение 150 мин. Жидкостный модуль составлял 4,5, степень сульфидности варочного раствора – 18 %. После варки целлюлозу промывали и отсортировывали в лабораторной сече.

Компонентный состав небеленой волокнистой массы из биоповрежденной древесины с различным сроком повреждения представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Компонентный состав небеленой волокнистой массы

Образец	Срок повреждения, лет	Выход, %	Содержание лигнина, %	Зольность, %	Альфа-целлюлоза, %
Биоповрежденная пихта сибирская (<i>Abies sibirica</i>)	1	50,4	5,4	0,32	87,8
	3	47,1	4,9	0,31	86,2
	5	43,0	4,2	0,29	85,3
Биоповрежденная лиственница сибирская (<i>Larix sibirica</i>)	1	51,5	5,6	0,28	86,0
	3	48,1	5,0	0,25	84,6
	5	43,7	4,3	0,23	83,4
Биоповрежденная осина (<i>Populus tremula</i>)	1	48,6	3,1	0,34	86,8
	3	45,6	2,6	0,32	85,9
	5	40,6	2,2	0,31	85,0
Лиственница сибирская (<i>Abies sibirica</i>)	-	54,7	5,7	0,32	89,2
Осина (<i>Populus tremula</i>)	-	53	3,3	0,35	88,1

Из таблицы 2 видно, что с увеличением срока повреждения у образцов снижается выход целлюлозы на 7,4 – 8,0 %, содержание лигнина на 0,9 – 1,3 %, альфа-целлюлозы на 1,8 – 2,6 %. Поскольку после пяти лет повреждений выход целлюлозы составляет 40 – 43 %, дальнейшие исследования образцов древесины с более длительным сроком повреждения не проводились из-за нерентабельности использования древесины с таким низким процентом выхода целлюлозы. Для исследования в работе использовались образцы древесины со сроком повреждения 5 лет.

Для получения МКЦ необходимо, чтобы количественное содержание альфа-целлюлозы перед химической обработкой составляло не менее 92 %, зольность менее 0,1 %. Исходя из таблицы 2, данные показатели не соответствуют ТУ 9199-005-12043303–2003 «Целлюлоза микрокристаллическая порошковая».

С целью увеличения содержания альфа-целлюлозы, снижения лигнина и зольности, после варки, проводили отбелку и холодное облагораживание целлюлозы по методикам, приведенным во второй главе. Облагороженную и отбеленную целлюлозу подвергали гетерогенному гидролизу с использованием соляной кислоты.

Образцы МКЦ, полученные из биоповреждённой лиственницы в условиях «щадящего» режима гидролиза (концентрация кислоты 54,69 кг/м³, температура 80 °С, продолжительность 60 мин), характеризуются следующими показателями: насыпная плотность – 0,295 кг/м³, степень полимеризации – 367, степень кристалличности – 63,6 %. При более жёстких условиях обработки (концентрация кислоты 91,15 кг/м³, температура 100 °С, продолжительность 120 мин) значения параметров изменяются: насыпная плотность возрастает до 0,316 кг/м³, степень полимеризации снижается до 121, а степень кристалличности увеличивается до 77,1 %. Для сравнения, коммерческий образец МКЦ «Avicel» (стандарт FAO UN MCC 460i) имеет насыпную плотность в диапазоне 0,280 – 0,360 кг/м³, степень полимеризации – 265, степень кристалличности – 63 – 82 %.

Анализ экспериментальных данных показал, что МКЦ, полученная в условиях «щадящего» режима гидролиза, не всегда отвечает требованиям стандарта. При ужесточении технологических параметров (повышение концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса) достигается более высокая степень чистоты и соответствие стандарту, однако это сопровождается увеличением производственных затрат и снижением экологичности процесса.

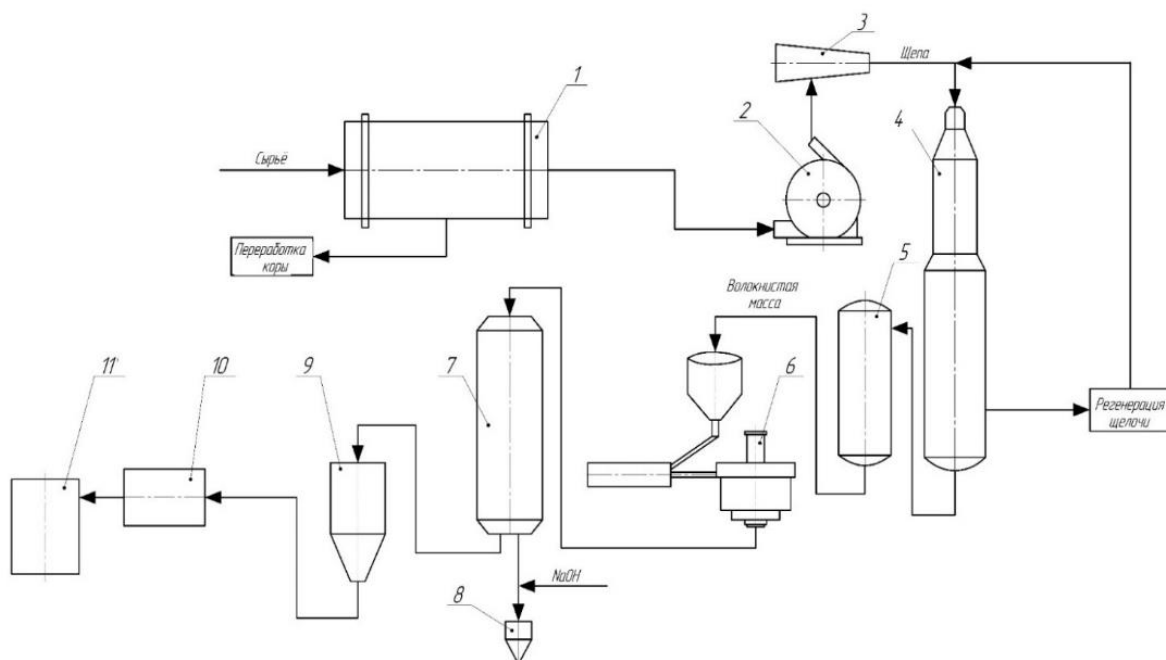
Включение этапа предгидролизного размола волокнистой массы позволит снизить негативное воздействие кислот на окружающую среду и уменьшить расходы на химическую обработку целлюлозы за счет увеличения ее активной поверхности, что обеспечит повышение эффективности последующего гидролиза.

Принципиальная схема получения МКЦ из биоповрежденной древесины с предгидролизным размолем волокнистой массы на безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда» приведена на рисунке 1.

Воздушно-сухую древесину отправляют в корообдирочный барабан (1), где происходит удаление коры с балансов. Полученную кору отправляют на измельчитель, после чего ее или перерабатывают или сжигают. Окоренные балансы рубят в щепу в рубительной машине (2). После рубительной машины щепу отправляют на сортировочную установку (3) для удаления нестандартной по размеру щепы и опилок.

Мелкую фракцию щепы сжигают вместе с опилками и корой. Крупная и толстая щепа измельчается на специальных аппаратах и возвращается в общий поток на повторное сортирование. Далее щепу загружают в варочный котёл (4). Сульфатную варку проводят при максимальной температуре 165 °С, продолжительностью 150 мин, степень сульфидности варочного раствора – 18 %.

Полученную небеленую целлюлозу промывают и сортируют для отделения от целлюлозного волокна растворенных минеральных и органических веществ черного щелока для увеличения степени регенерации химикатов варки, сокращения расхода отбеливающих химикатов, отделения сучков и непровара, пучков неразделенных волокон, коры, луба, смолы и песка.



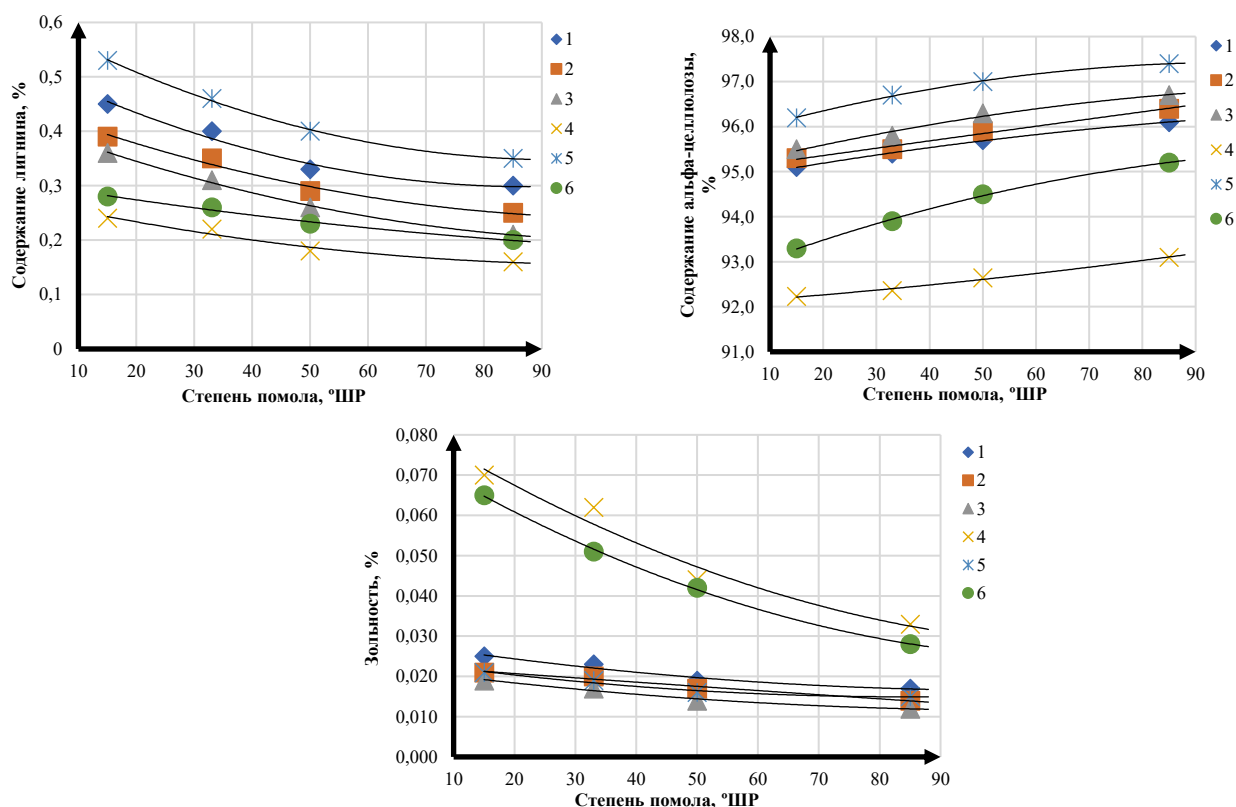
1 – корообдирочный барабан, 2 – рубительная машина, 3 – сортировочная установка, 4 – варочный котел, 5 – башня для отбеливания целлюлозы, 6 – безножевая размалывающая установка типа «струя-преграда», 7 – реактор для гидролиза целлюлозы, 8 – солеотделитель, 9 – распылительная сушилка, 10 – шаровая мельница, 11 – фракционер

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема получения МКЦ из биоповрежденной древесины

Целлюлозная масса поступает в отбельную башню (5), где подвергается многоступенчатой, без использования молекулярного хлора (ECF) отбелке. Отбеленную волокнистую суспензию подают в безножевую размалывающую установку типа «струя-преграда» (6). Под давлением струя суспензии ударяется о преграду, что приводит к расщеплению волокон на фибриллы. Размолотая волокнистая масса подается в реактор (7) для получения МКЦ. Гидролиз проводят соляной кислотой концентрацией 54,69 – 91,15 кг/м³ при температуре 80 – 100 °С, продолжительностью 60 – 120 мин. Отработанную кислоту нейтрализуют раствором едкого натра в солеотделителе (8). Влажную МКЦ подают в распылительную сушилку (9). Под действием горячего воздуха капли суспензии высушиваются, образуя мелкодисперсный порошок. Для достижения особо тонких фракций высушенный продукт диспергируют в шаровой мельнице (10) и пропускают через фракционер (11), в котором продукт разделяется по размеру частиц. Полученную МКЦ заданной дисперсности отправляют на упаковку.

Изучение компонентного состава целлюлозы в процессе размола, в частности содержания альфа-целлюлозы, зольности и лигнина, необходимо для контроля качественных характеристик волокнистых полуфабрикатов, определяющих их пригодность к последующему кислотному гидролизу и влияющих на свойства готового продукта – МКЦ. Для наглядного представления изменения компонентного состава целлюлозы в процессе размола на рисунке 2

представлены графики зависимости изменения химического состава волокнистой массы от степени помола.



целлюлоза из биоповрежденной древесины: 1 – пихты, 2 – ели*, 3 – лиственницы, 4 – осины; 5 – целлюлоза из лиственницы, 6 – целлюлоза из осины

* Данные по биоповрежденной ели были любезно предоставлены Л.В. Юртаевой и использованы в качестве сравнения с другими хвойными породами

Рисунок 2 – Зависимость компонентного состава волокнистой массы от степени помола

Анализ рисунка 2, показал, что компонентный состав волокнистой массы, полученной из биоповрежденной древесины, практически не отличается от состава деловой древесины. При этом с увеличением степени помола увеличивается содержание альфа-целлюлозы: у хвойных пород на $(1,2 \pm 0,2) \%$, у лиственных пород на $(1,5 \pm 0,5) \%$; уменьшается содержание лигнина: у хвойных пород на $(30 \pm 3) \%$, у лиственных пород на $(28 \pm 2) \%$; уменьшается зольность: у хвойных пород на $(31 \pm 2) \%$, у лиственных пород на $(53 \pm 2) \%$.

Это объясняется тем, что в процессе размла за счёт образования микротрещин внутри клеточной стенки и расщепления волокон вдоль неё на фибриллы происходит частичное удаление лигнина, а также вымывание гемицеллюлозы и остатков неорганических веществ.

3.2 Структурно-морфологические свойства волокнистой массы. Для оценки влияния исходных свойств целлюлозы на процесс получения МКЦ в работе проанализированы структурно-морфологические свойства волокнистой массы (фракционный состав, длина волокна, водоудерживающая способность, внешняя удельная поверхность).

Данные зависимости длины волокна от степени помола волокнистой массы из различного вида сырья приведены в главе 3 (рисунок 3.5) диссертационной работы. Анализ количественных значений показал, что качественные характеристики всех образцов схожи и имеют близкий к линейному характер; с увеличением степени помола с 15 °ШР до 85 °ШР длина волокна уменьшается в среднем на 30 %; длины волокон из деловой древесины выше, чем длина волокон из биоповрежденной древесины на (12 ± 2) % при одинаковых степенях помола по Шоппер-Риглеру; длины волокна образцов из лиственных пород древесины ниже, чем из хвойных на (17 ± 2) %. С увеличением удельной поверхности волокна возрастает площадь контакта с химическими реагентами, участвующими в гидролизе, что способствует более быстрому и эффективному протеканию реакции.

Для наглядного представления эффективности разработки волокон при размоле волокнистой массы на безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда» получены снимки электронной микроскопии с помощью микроскопа SEM Hitachi SU 3500 и представлены в главе 3 (рисунок 3.8) диссертационной работы. Снимки демонстрируют, что после размола на безножевой установке целлюлозные волокна имеют длинные «распушенные» фибриллы и практически не укорачиваются с ростом степени помола волокнистой массы. Одновременно с этим при размоле возникают микротрещины, в которые проникает вода, в дальнейшем вступающая во взаимодействие со свободными гидроксильными группами целлюлозного комплекса. Расклинивающее действие воды приводит к более глубокому расщеплению волокон при размоле, увеличивая их гибкость и пластичность. Образование зон смещения в волокнах осуществляется вдоль клеточной стенки и расщепляет ее на отдельные фрагменты – фибриллы.

В результате размола волокнистой массы наблюдается увеличение внешней поверхности волокон и количества свободных гидроксильных групп, что связано с внешней фибрилляцией. Это приводит к повышению реакционной способности целлюлозы и способствует более эффективному проведению последующего гидролиза. В то же время внутренняя фибрилляция, сохраняя прочность волокна, обеспечивает стабильность его структуры, что важно для получения МКЦ с заданными физико-химическими свойствами (высокой степенью кристалличности и однородностью частиц).

3.3 Получение микрокристаллической целлюлозы. Для получения МКЦ волокна беленой облагороженной целлюлозы из биоповрежденной древесины различных пород (пихты, лиственницы, осины) подвергали гидролизу с использованием соляной кислоты.

Для установления количественных зависимостей между технологическими параметрами процесса получения МКЦ и ее конечными характеристиками (степенью полимеризации (СП) и степенью кристалличности (СК)) были построены уравнения регрессии. Технологические параметры были выбраны с учетом требований ТУ 9199-005-12043303–2003 «Целлюлоза микрокристаллическая порошковая», достигая при этом следующие выходные

показатели: выход продукта ≥ 92 %, степень полимеризации ≤ 350 , белизна ≥ 80 %.

Уравнения регрессии для определения СП (Y_1) и СК (Y_2) для МКЦ из целлюлозы биоповрежденной лиственницы:

$$Y_1 = 952,27 - 4,35 \cdot X_1 - 2,29 \cdot X_2 - 3,36 \cdot X_3 - 9,46 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,03 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,01 \cdot X_4^2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 32,28 + 0,24 \cdot X_1 + 0,11 \cdot X_2 + 0,19 \cdot X_3 + 0,48 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,001 \cdot X_4^2. \quad (2)$$

Полученные уравнения с достаточной степенью точности аппроксимируют искомые зависимости. Величина коэффициента детерминации для уравнений в среднем составила $(0,97 \pm 0,02)$ (уровень значимости $p < 0,05$), что указывает на достоверность коэффициентов полученных уравнений.

Качественные характеристики изменения СП и СК от степени помола волокнистой массы носят примерно одинаковый характер не зависимо от вида сырья, поэтому далее рассмотрен случай изменения этих показателей МКЦ, полученной из биоповрежденной лиственницы при концентрации кислоты $54,69 \text{ кг/м}^3$ (таблица 3).

Таблица 3 – Зависимость СП и СК от факторов эксперимента

Температура процесса, °С	Продолжительность гидролиза, мин	Степень помола, °ШР	СП	СК, %
80	60	15	367	63,6
80	90	15	274	67,0
80	120	15	175	73,3
80	60	50	181	73,1
80	90	50	145	75,0
80	120	50	130	75,5
80	60	85	100	76,6
80	90	85	98	76,8
80	120	85	97	76,9
90	60	15	333	65,3
90	90	15	205	71,8
90	120	15	162	73,7
90	60	50	170	73,3
90	90	50	145	75,0
90	120	50	122	76,0
90	60	85	100	76,6
90	90	85	97	76,9
90	120	85	94	76,5
100	60	15	276	67,0
100	90	15	191	72,4
100	120	15	146	75,0

Анализ данных, представленных в таблице 3, показал, что повышение температуры, продолжительности гидролиза и степени помола волокнистой массы приводит к существенным изменениям характеристик МКЦ: степень полимеризации снижается в 4 раза, тогда как степень кристалличности возрастает на 13 %. Выявленные изменения обусловлены особенностями безножевого размола в установке типа «струя–преграда».

В таблице 4 приведены свойства МКЦ из биоповрежденной целлюлозы в зависимости от степени помола волокнистой массы (параметры процесса гидролиза: концентрация кислоты – 54,69 кг/м³, температура – 80 °С, продолжительность – 60 мин).

Таблица 4 – Свойства МКЦ из биоповрежденной целлюлозы

15 °ШР			50 °ШР			85 °ШР		
Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %	Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %	Насыпная плотность, кг/м ³	СП	СК, %
Биоповрежденная пихта								
0,310	348	64,1	0,335	171	73,5	0,345	95	76,5
Биоповрежденная лиственница								
0,295	367	63,6	0,321	181	73,1	0,337	100	76,6
Биоповрежденная осина								
0,302	275	63,5	0,328	210	68,7	0,346	89	77,1

При увеличении степени помола с 15 до 85 °ШР насыпная плотность МКЦ, полученной из древесины хвойных пород, возрастает на (15 ± 2) %, из лиственных пород — на (13 ± 2) %. Повышение насыпной плотности указывает на уменьшение размеров частиц и сокращение межчастичного пространства, что способствует улучшению технологических характеристик МКЦ - текучести, сыпучести и точности дозирования. Данные характеристики особенно значимы при использовании МКЦ в качестве наполнителя, стабилизатора или компонента композиционных материалов.

Для оценки гранулометрического состава полученных образцов проведено фракционирование частиц МКЦ методом ситового анализа. Установлено, что преобладающая доля частиц МКЦ находится: при степени помола 15 °ШР в диапазоне >100 мкм и составляет 55 – 66 % от общего количества частиц, при 85 °ШР – в диапазоне 50 – 100 мкм составляет 70 – 81 % от общего количества частиц, что свидетельствует о снижении среднего размера частиц и подтверждает эффективность предгидролизного размола в процессе получения МКЦ.

Полученные результаты доказывают эффективность и целесообразность включения этапа предгидролизного размола в технологическую схему переработки биоповрежденной древесины в МКЦ. Данный способ не только обеспечивает достижение требуемых качественных характеристик готового продукта, но и способствует снижению технологических затрат за счёт уменьшения продолжительности и температурного режима обработки.

3.4 Композиционные материалы с добавлением микрокристаллической целлюлозы. В работе исследовано влияние добавки гидрогелей МКЦ на физико-механические характеристики бумажных отливок. Гидрогели МКЦ вводили в количестве 5 мас. % от массы волокнистой суспензии, приготовленной из небеленой целлюлозы биоповрежденной древесины различных пород (пихта, лиственница, осина). Формование образцов осуществляли на листоотливном аппарате системы «PL6-C». Оценка прочности готовых бумажных изделий проводили по следующим показателям: разрывная длина, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию.

На основании проведенных исследований установлено, что с повышением степени помола физико-механические характеристики всех образцов возрастают в 3 – 4 раза. Введение гидрогелей МКЦ обеспечивает увеличение прочности бумажных отливок: разрывная длина и сопротивление продавливанию повышаются в среднем на (11 ± 1) %, сопротивление раздиранию – на (30 ± 3) %.

В работе исследован способ получения резиновых смесей с повышенными физико-механическими характеристиками при одновременном увеличении их степени набухания и надежности эксплуатации в состав, которых входит МКЦ из биоповрежденной древесины и может быть использован в производстве водонабухающих резин, применяемых для герметизации соединений труб, в канализационных соединениях, в нефтехимической промышленности, для сохранения воздухопроницаемости в оборудовании. Образцы МКЦ из биоповрежденной древесины добавляли в синтетический каучук бутадиен-стирольный (СКС-30АРК) на валковом смесителе Лб 320 160/160 Л в размере 10 – 30 мас. ч.

Полученные результаты подтвердили, что при введении МКЦ в резиновые смеси физико-механические характеристики увеличивается в среднем в 2 раза, повышается способность первичного и повторного ее набухания в растворе NaCl на 51 %, в воде на 40,7 % с сохранением физико-механических характеристик на требуемом уровне, что способствует увеличению длительности эксплуатации вулканизируемой резиновой смеси.

Результаты проведенных исследований подтверждают возможность использования МКЦ из биоповрежденной древесины в качестве наполнителя и обосновывают перспективу промышленного применения биоповрежденной древесины как альтернативного деловой древесине сырьевого ресурса.

Глава 4. Оценка экономической эффективности производства микрокристаллической целлюлозы из биоповрежденной древесины. В рамках исследования выполнен анализ затрат на сырьё, материалы и электроэнергию, а также сравнительная оценка экономической эффективности традиционного (из деловой древесины) и предлагаемого (из биоповрежденной древесины) способов получения МКЦ. Переработка сухостойной и поврежденной древесины способствует ликвидации легковоспламеняющихся материалов, являющихся основным источником пожарной нагрузки на лесные экосистемы, что вносит вклад в снижение экологических рисков.

Сравнительный расчёт материальных затрат на производство одной тонны МКЦ из деловой и биоповреждённой древесины лиственницы представлен в таблице 5. Подробный расчёт приведен в главе 4 (таблицы 4.1, 4.2) диссертационной работы.

Таблица 5 – Расчет материальных затрат на производство тонны МКЦ из деловой и биоповрежденной древесины лиственницы

МКЦ из деловой древесины, руб.	МКЦ из биоповрежденной древесины, руб.	Экономия, руб.
Исходное сырьё (деловая древесина, биоповрежденная древесина)		
9140,00	1234,00	7906,00
Сульфатная варка (белый щелок, пар, электроэнергия, тепловая энергия, вода)		
6780,00	4806,00	1974,00
Размол волокнистых полуфабрикатов (вода, электрическая энергия)		
0,00	1275,00	-1275,00
Гидролиз целлюлозы (соляная кислота, вода, электрическая энергия)		
19015,00	14242,00	4772,00
Итого		13377,00

На основании анализа экономической эффективности производства МКЦ из биоповреждённой древесины установлено, что замена делового сырья биоповреждённым обеспечивает как экономические, так и экологические преимущества. Экономия затрат на производство 1 т МКЦ из биоповреждённой древесины в сравнении с деловой составляет 13 377 руб. для лиственницы и 12 175 руб. для осины. Снижение себестоимости достигается за счёт уменьшения расходов на электроэнергию, материалы и водоснабжение.

Заключение

1. Анализ компонентного состава и структурно-морфологических свойств волокон различных видов биоповрежденной древесины выявил, что биоповреждение до 5 лет приводит к незначительной деградации целлюлозного компонента, сохраняя высокое содержание альфа-целлюлозы, делая ее пригодным сырьем для получения качественной МКЦ.

2. Установлены условия проведения сульфатной варки биоповрежденной древесины, обеспечивающие наилучший выход целлюлозы и ее компонентный состав сопоставимый с деловой древесиной. Показано, что технологический процесс варки следует проводить при максимальной температуре 165 °С в течение 150 мин, с жидкостным модулем – 4,5.

3. Впервые доказано, что предгидролизный размол волокнистой массы способствует повышению реакционной способности целлюлозы при гидролизе в процессе получения МКЦ. Показано, что гидролиз целлюлозы из биоповрежденной древесины после размола на безножевой установке типа «струя-преграда» следует проводить при следующих параметрах: степень помола волокнистой массы 50 °ШР, концентрация кислоты 54,69 кг/м³, температура 80 °С и продолжительность гидролиза 60 мин.

4. Изучены структурно-морфологические свойства МКЦ из целлюлозы биоповрежденной древесины. Установлено, что с увеличением степени помола волокнистой массы степень полимеризации уменьшается – у МКЦ полученной из биоповрежденных хвойных пород древесины в 4 раза, у МКЦ из биоповрежденной лиственной породы древесины в 3 раза, степень кристалличности увеличивается – на 13 %.

5. Показана возможность получения гидрогелей на основе МКЦ из биоповрежденной древесины. Установлено, что с увеличением степени помола волокнистой массы возрастает процент гелирования на (20 ± 4) %, водоудерживающая способность увеличивается на (210 ± 15) %, разрывная длина повышается в среднем в 4 раза.

6. Впервые разработан способ получения резиновых смесей в состав, которых входит МКЦ из биоповрежденной древесины. Установлено, что при добавлении МКЦ увеличиваются физико-механические характеристики вулканизируемой резиновой смеси в среднем в 2 раза, повышается способность первичного и повторного ее набухания в растворе хлорида натрия на 51 %, в воде на 40,7 %.

7. Оценка экономической эффективности производства МКЦ из деловой и биоповрежденной древесины показала, что замена сырья и введение стадии предгидролизного размола волокнистой массы обеспечивают снижение себестоимости продукции на 20 %. Экономический эффект достигается за счёт сокращения расходов на сырьё, электроэнергию, технологические реагенты и водопотребление.

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Роль предгидролизного размола при получении микрокристаллической целлюлозы: на примере образцов биоповрежденной древесины *Picea abies*, *Larix sibirica* и *Populus tremula* / Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич, **Е. В. Каплёв** [и др.] // Лесотехнический журнал. – 2024. – Т. 14, № 1(53). – С. 203-218. – DOI 10.34220/issn.2222-7962/2024.1/12.

2. Технология получения микрокристаллической целлюлозы с предгидролизным размолотом на примере образцов биоповрежденной древесины хвойных пород / **Е. В. Каплёв**, Л. В. Юртаева, Ю. Д. Алашкевич [и др.] // Хвойные бореальной зоны. – 2024. – Т. 42, № 5. – С. 66-73. – DOI 10.53374/1993-0135-2024-5-66-73.

3. Влияние характера размола волокнистой массы на качественные характеристики готовых бумажных изделий / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, **Е. В. Каплёв** [и др.] // Хвойные бореальной зоны. – 2025. – Т. 43, № 1. – С. 107-114. – DOI 10.53374/1993-0135-2025-1-107-114.

4. Получение аналитической зависимости прочностных свойств бумаги от бумагообразующих показателей волокнистой массы / Л. В. Юртаева, Н. С. Решетова, Ю. Д. Алашкевич, **Е. В. Каплёв** [и др.] // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 501-509. – DOI 10.14258/jcprn.2020048583.

Статьи в журналах, входящих в перечень SCOPUS и Web of Science:

5. Bio-damaged wood processing in microcrystalline cellulose production / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, **E. V. Kaplyov** [et al.] // BioResources. – 2023. – Vol. 18, No. 4. – P. 8284-8295. – DOI 10.15376/biores.18.4.8284-8295.

6. Obtaining microcrystalline cellulose based on biodamaged wood as a way to improve the sanitary and forest pathological state of forests / **E. V. Kaplyov**, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko, Yu. D. Alashkevich // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2023. – Vol. 1231, No. 1. – P. 012031. – DOI 10.1088/1755-1315/1231/1/012031.

7. Investigation of the possibility of obtaining powdered cellulose using a non-knife method of grinding fibrous semi-finished products / **E. V. Kaplyov**, L. V. Yurtaeva, R. A. Marchenko [et al.] // Journal of Physics: Conference Series, Krasnoyarsk, Russia, 24 сентября – 03 2021 года / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Vol. Volume 2094. – Krasnoyarsk, Russia: IOP Publishing Ltd, 2021. – P. 42069. – DOI 10.1088/1742-6596/2094/4/042069.

8. Parameters affecting the mechanical refining process of plant raw materials using a jet-impingement method / L. V. Yurtayeva, Yu. D. Alashkevich, R. A. Marchenko, **E. V. Kaplyov** [et al.] // BioResources. – 2021. – Vol. 16, No. 2. – P. 4212-4220. – DOI 10.15376/biores.16.2.4212-4220.

Патенты:

9. Патент № 2797202 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04, С08В 15/00. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2022132617 : заявл. 13.12.2022 : опубл. 31.05.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева, **Е. В. Каплёв** [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева".

10. Патент № 2828592 С1 Российская Федерация, МПК С08L 1/00, С08К 3/06, С08К 3/10. Вулканизируемая резиновая смесь : № 2024114780 : заявл. 30.05.2024 : опубл. 14.10.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, **Е. В. Каплёв** [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева".

11. Патент № 2813723 С1 Российская Федерация, МПК С08В 15/00, D21С 1/04, D21С 3/00. Способ получения гидрогеля микрокристаллической целлюлозы : № 2023113733 : заявл. 24.05.2023 : опубл. 15.02.2024 / Ю. Д. Алашкевич, Л. В. Юртаева, **Е. В. Каплёв**, Е. А. Слизикова ; заявитель ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева".

12. Патент № 2803626 С1 Российская Федерация, МПК D21С 1/04. Способ получения микрокристаллической целлюлозы : № 2023103933 : заявл. 20.02.2023 : опубл. 18.09.2023 / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, Л. В. Юртаева, **Е. В. Каплёв** [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева".

Труды в прочих изданиях:

13. **Каплёв, Е. В.** Способ получения микрокристаллической целлюлозы из биоповрежденной древесины / **Е. В. Каплёв** // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф.

студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2024. – С. 151-153.

14. **Карлов, Е. V.** Production of microcrystalline cellulose from bio-damaged wood / **Е. V. Карлов** // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации : сб. XXIII Междунар. науч. конф. бакалавров, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск : ФГБОУ ВО «Сиб. гос. ун-т науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 2024. – No. 23. – P. 240-242.

15. **Каплёв, Е. В.** Исследование влияния безножевого способа размола волокнистых полуфабрикатов на процесс получения порошковой целлюлозы / **Е. В. Каплёв** // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск: ФГБОУ ВО "Сиб. гос. ун-т науки и технол. им. акад. М. Ф. Решетнева", 2021. – С. 225-227.

Благодарность.

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева: к.т.н., доценту **Марченко Роману Александровичу** за помощь при подготовке публикации материалов исследований в открытой печати; к.т.н., доценту **Каретниковой Наталье Викторовне** за консультацию по режимам варки целлюлозы; **Коркиной Милии Александровне** учебному мастеру за оказанную помощь в подготовке отдельных химических реагентов; д.х.н., доценту **Ворончихину Дмитрию Васильевичу** и к.т.н., доценту **Баяндину Михаилу Андреевичу** за содействие в проведении исследований в области резиновых вулканизируемых смесей, к.ф.-м.н., **Шабанову Александру Васильевичу** ведущему научному сотруднику Института физики СО РАН за помощь в организации проведения исследований методами электронной микроскопии.